

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-295503

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097

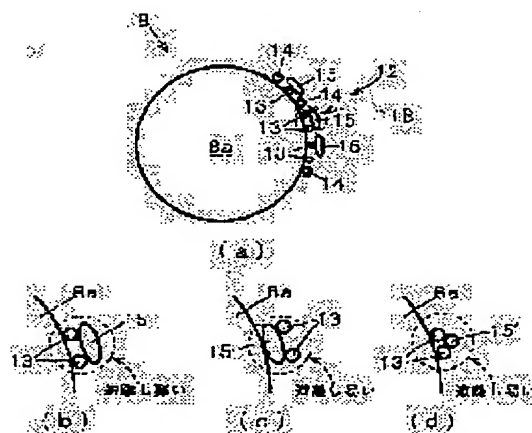
(21)Application number : 2002-097247 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP  
(22)Date of filing : 29.03.2002 (72)Inventor : MIYAGAWA NOBUHIRO

## (54) NEGATIVELY CHARGED TONER, PRODUCTION METHOD THEREOF AND IMAGE FORMING DEVICE USING THE NEGATIVELY CHARGED TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negatively charged toner and an image forming device using the same which can effectively exhibit the required characteristics such as the long-time stabilization of charging properties, the improvement of durability, the reduction of the fogging of the toner and the improvement of the transfer efficiency.

**SOLUTION:** Negatively charged silica particles 13, 14 of small particle size and large particle size are attached to a toner base particle 8a and, subsequently, rutile anatase titanium oxide particles 15 which have the average primary particle size larger than the negatively charged silica particle 13 and are a second external additive are attached to the toner base particle 8a with such a structure that the rutile anatase titanium oxide 15 are attached to the negatively charged silica particles 13 of small particle size which are a first external additive. Thereby, the rutile anatase titanate oxide 15 are securely attached to the toner base particle 8a via the negatively charged silica particle 13 and are hardly liberated from the toner base particle 8a. Therein, the toner base particle 8a is negatively charged by the negatively charged silica particle particles 13, 14 and the super electrification of the toner base particle 8a is prevented by the use of the rutile anatase titanium oxide 15.



BEST AVAILABLE COPY

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-295503  
(P2003-295503A)

(43)公開日 平成15年10月15日(2003. 10. 15)

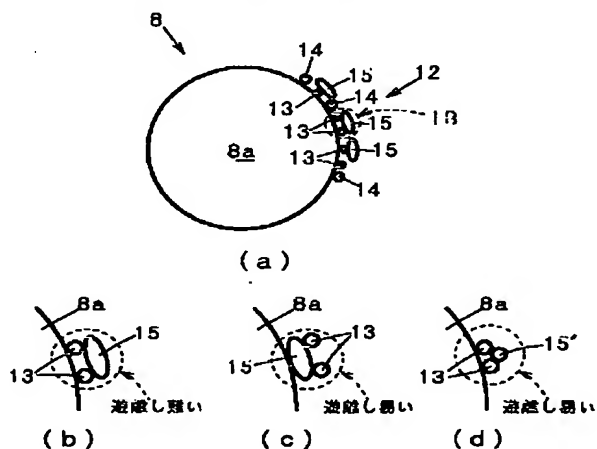
(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データ(参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	C 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 u
	3 6 5	C 0 3 G 9/08	3 6 5
	3 7 5		3 7 5
9/087			3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2002-97247(P2002-97247)		
(22)出願日	平成14年3月29日(2002. 3. 29)		
(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号		
(72)発明者	宮川修宏 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内		
(74)代理人	100094787 弁理士 青木 健二 (外7名)		
Fターム(参考)	2H005 AA06 AA08 AA15 AB04 AB06 AB10 CA14 CB07 CB13 DA02 EA05 EA07 EA10 FA07		

(54)【発明の名称】 負帯電トナー、その製造方法およびこの負帯電トナーを用いた画像形成装置

(57)【要約】

【課題】帯電特性の長期的安定化、耐久性の更なる向上、トナーのカブリの更なる低減、転写効率の更なる向上等の求められる特性をより効果的に発揮できる負帯電性トナーとそれらを用いた画像形成装置を提供する。

【解決手段】小粒径および大粒径の負帯電性シリカ13, 14がトナー母粒子8aに付着し、次いで第1の外添剤である小粒径の負帯電性シリカ13に、平均一次粒子径がこの負帯電性シリカ13より大きく、第2の外添剤であるルチルアナターゼ型酸化チタン15が付着する形でトナー母粒子8aに付着している。これにより、ルチルアナターゼ型酸化チタン15は負帯電性シリカ13を介してトナー母粒子8aに確実に付着し、トナー母粒子8aから遊離し難くなる。そして、負帯電性シリカ13, 14によりトナー母粒子8aが負帯電され、ルチルアナターゼ型酸化チタン15によりトナー母粒子8aの過帯電が防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー母粒子に対して疎水性の外添剤が少なくとも外添処理されてなる負帯電トナーにおいて、前記疎水性の外添剤は、少なくとも負帯電性を有する第1の外添剤とこの第1の外添剤より平均一次粒子径の大きな第2の外添剤とを含み、前記トナー母粒子に前記第1の外添剤が付着しているとともに、この第1の外添剤に前記第2の外添剤が付着していることを特徴とする負帯電トナー。

【請求項2】 前記第1の外添剤の仕事関数が前記トナー母粒子の仕事関数より小さく設定され、かつ、前記第2の外添剤の仕事関数が前記トナー母粒子の仕事関数と略同一か、または前記トナー母粒子の仕事関数より大きく設定されていることを特徴とする請求項1記載の負帯電トナー。

【請求項3】 前記第1の外添剤の添加量（重量）が前記第2の外添剤の添加量（重量）より多く設定されていることを特徴とする請求項1または2記載の負帯電トナー。

【請求項4】 前記第1の外添剤は疎水性の負帯電性シリカおよび導電性微粒子の少なくとも1つであり、また前記第2の外添剤は、酸化アルミニウム、正帯電性シリカ、ルチルアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、酸化アルミニウム二酸化ケイ素複合酸化物粒子、チタン酸ストロンチウム（ $\text{TiO}_3\text{Sr}$ ）の少なくとも1つであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1記載の負帯電トナー。

【請求項5】 着色剤、樹脂および離型剤または電荷制御剤を含有してなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1記載の負帯電トナー。

【請求項6】 粉砕法により作製された前記トナー母粒子を用いた粉砕法トナーまたは重合法により作製された前記トナー母粒子を用いた重合法トナーであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1記載の負帯電トナー。

【請求項7】 円形度が0.91以上であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1記載の負帯電トナー。

【請求項8】 個数基準の50%径（ $D_{50}$ ）が $9\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1記載の負帯電トナー。

【請求項9】 請求項1ないし3のいずれか1記載の負帯電トナーを製造する方法であって、最初に前記トナー母粒子と前記第1の外添剤とを混合し、次いでこれらの混合物に前記第2の外添剤を添加して混合することにより、前記負帯電トナーを製造することを特徴とする負帯電トナーの製造方法。

【請求項10】 請求項5記載の負帯電トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法等により画像形成を行う画像形成装置に用いられ、この画像形成装置の潜像担持体上の静電潜像を現像するための一成分非磁性トナーおよびその製造方法の技術分野に属し、特に、トナー母粒子に対して負帯電性を有する外添剤が少なくとも添加されてなる一成分非磁性トナーである負帯電トナー、その製造方法およびこの負帯電トナーを用いた画像形成装置の技術分野に属する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、画像形成装置に用いられるトナーとしては、一般的には二成分トナーが知られ、比較的安定した現像を可能とするが、現像剤と磁性キャリアとの混合比の変動が発生しやすく、その維持管理をする必要がある。そのため、一成分非磁性トナーが開発されている。この一成分非磁性トナーとしては、一成分磁性トナーが開発されているものの、磁性材料の不透明性から鮮明なカラー画像を得られないという問題がある。そこで、従来、カラートナーとして一成分非磁性トナーである負帯電トナーが開発されている。

【0003】 ところで、画像形成装置に用いられるトナーにおいては、帯電安定性、流動性、耐久安定性等を向上させることを目的として、従来、トナー母粒子に外添剤の微粒子を外添させる表面処理が行われている。

【0004】 従来、トナー用の外添剤として、トナー母粒子に負極性を付与する負帯電性を有する二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）および酸化チタン（チタニア）を単独または複数種組み合わせ使用することが知られている。この場合、それぞれの外添剤はそれらの有する特徴を活かすために、単独よりも複数種組み合わせ使用するのが一般的である。

【0005】 しかし、このように複数種の外添剤を単に組み合わせ使用したトナーであっても、次のような問題がある。すなわち、

① トナーに外添剤を添加しても帯電量分布が存在するため、負帯電用トナーであっても正に帯電したトナーの発生は避けられなかった。その結果、負帯電反転現像で作像する画像形成装置では、潜像担持体（感光体）の非画像部にトナーが付着するため、クリーニングトナー量が増大してしまう。また、印字枚数が増すに従い、トナー表面上の外添剤が埋没するため、実質上有効に機能する外添剤の量が減少して、カブリトナー量が更に増えると同時に、トナーの帯電量が低下してトナー飛散が発生してしまう。

② トナーの劣化防止のために、シリカを多量に添加してトナーの流動性を維持しようとすると、流動性は改善されるが、定着性が低下してしまう。

③ シリカを増やすと、トナーの負帯電能力が高くなり過ぎて印字画像濃度が低下するため、比較的低電気抵抗のチタニアやアルミナを添加しているが、一般にチタニ

アやアルミナは一次粒子径が小さいため、印字枚数が増えるとトナー母粒子中に埋没し、それらの効果が発揮できなくなってしまう。

④ 良好なフルカラートナーを得るために、逆転写トナーの発生を可能な限り抑制することが求められる。

【0006】そこで、アナターゼ型酸化チタンを含有し、シランカップリング剤で処理されている処理層を有するルチル型酸化チタンを外添剤として用い、紡錘形状のルチル型酸化チタンでトナー母粒子に付着した酸化チタンがこのトナー母粒子内に埋没しないようにし、またシランカップリング剤との親和性がよいアナターゼ型酸化チタンでトナー母粒子にシランカップリング剤の均一な被膜を得ることにより、帯電分布が均一で、摩擦帯電性を低下させることなく安定した帯電特性を得るとともに、環境依存性、流動性および耐ケーキング性を向上させることが特開2000-128534号公報において提案されている。この公開公報に開示されているトナーによれば、前述の諸問題①～④がある程度解決することができる。

【0007】また、トナーの外添剤として疎水性シリカにルチル／アナターゼ混晶型酸化チタンを添加することにより、フルカラー画像において、色再現性、透明性を損なうことなく、トナーの流動性を高め、温度・湿度の環境に左右されずに安定した摩擦帯電性を得るとともに、トナー飛散を防止して非画像部へのトナーのカブリを防止することが特開2001-83732号公報において提案されている。この公開公報に開示されているトナーによっても、前述の諸問題①～③がある程度解決することができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の各公開公報のトナーでは、ルチル型酸化チタンにより酸化チタンがトナー母粒子内に埋没することを抑制して安定した帯電特性をある程度得ることができるとともに、アナターゼ型酸化チタンにより流動性および環境依存性をともに向上させることができるものの、外添剤としてルチル／アナターゼ型酸化チタンを単に用いているだけであるので、ルチル／アナターゼ型酸化チタンはトナー母粒子に確実にかつ長期的に安定して付着しなく、トナー母粒子から遊離してしまうことが考えられる。このため、ルチル／アナターゼ型酸化チタンの特性、つまりトナー母粒子内へ埋没し難い特質と電荷調整機能をより効果的に活かすことは難しく、長期的に安定した帯電特性、流動性の向上および環境依存性の向上、耐久性の向上にも限度があることが考えられる。すなわち、前述の諸問題①～④をより効果的に解決するために、トナーの更なる改良された特性が求められる。

【0009】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、帯電特性の長期的安定化、耐久性の更なる向上、トナーのカブリの更なる低減、転

写効率の更なる向上等の求められる特性をより効果的に発揮できる負帯電性トナーを提供することである。

【0010】本発明の更に他の目的は、フルカラートナーとして使用したときに逆転写トナーの発生をより効果的に抑制できるとともに画像濃度をより均一にかつより一層長期にわたって安定して維持できる負帯電トナーおよびその製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、請求項1の発明の負帯電トナーは、トナー母粒子に対して疎水性の外添剤が少なくとも外添処理されてなる負帯電トナーにおいて、前記疎水性の外添剤が、少なくとも負帯電性を有する第1の外添剤とこの第1の外添剤より平均一次粒子径の大きな第2の外添剤とを含み、前記トナー母粒子に前記第1の外添剤が付着しているとともに、この第1の外添剤に前記第2の外添剤が付着していることを特徴としている。

【0012】また、請求項2の発明の負帯電トナーは、前記第1の外添剤の仕事関数が前記トナー母粒子の仕事関数より小さく設定され、かつ、前記第2の外添剤の仕事関数が前記トナー母粒子の仕事関数と略同一か、または前記トナー母粒子の仕事関数より大きく設定されていることを特徴としている。更に、請求項3の発明の負帯電トナーは、前記第1の外添剤の添加量（重量）が前記第2の外添剤の添加量（重量）より多く設定されていることを特徴としている。

【0013】更に、請求項4の発明の負帯電トナーは、前記第1の外添剤は疎水性の負帯電性シリカおよび導電性微粒子の少なくとも1つであり、また前記第2の外添剤は、酸化アルミニウム、正帯電性シリカ、ルチルアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子、チタン酸ストロンチウム（ $\text{TiO}_3\text{Sr}$ ）の少なくとも1つであることを特徴としている。

【0014】更に、請求項5の発明の負帯電トナーは、着色剤、樹脂および離型剤または電荷制御剤を含有していることを特徴としている。更に、請求項6の発明の負帯電トナーは、粉碎法により作製された前記トナー母粒子を用いた粉碎法トナーまたは重合法により作製された前記トナー母粒子を用いた重合法トナーであることを特徴としている。

【0015】更に、請求項7の発明の負帯電トナーは、円形度が0.91以上であることを特徴としている。更に、請求項8の発明の負帯電トナーは、個数基準の50%径（ $D_{50}$ ）が9 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

【0016】更に、請求項9の発明の負帯電トナーの製造方法は、請求項1ないし3のいずれか1記載の負帯電トナーを製造する方法であって、最初に前記トナー母粒子と前記第1の外添剤とを混合し、次いでこれらの混合

物に前記第2の外添剤を添加して混合することにより、前記負帯電トナーを製造することを特徴としている。更に、請求項10の発明の画像形成装置は、請求項5記載の負帯電トナーを使用することを特徴としている。

【0017】

【作用】このように構成された本発明の負帯電性トナーにおいては、第1の外添剤がトナー母粒子に付着し、次いで第2の外添剤がトナー母粒子に付着した第1の外添剤に付着する形でトナー母粒子の表面に付着するようになる。したがって、第1の外添剤の有する負帯電機能という固有の特性と第2の外添剤の有する固有の特性とが相乗された機能がトナー母粒子に付与される。すなわち、第1の外添剤の有する負帯電機能と第2の外添剤の固有の特性による機能とを単にプラスしただけのものではなく、例えば第1の外添剤の負帯電機能による過剰な負帯電効果が適宜選択された第2の外添剤の機能により良好な帯電に調整可能となるとともに、第2の外添剤の機能による過剰な効果が第1の外添剤の機能により調整可能となる。これにより、トナー母粒子が確実にかつ良好に負帯電されるとともに、本発明の負帯電トナーは長期にわたって求められる安定した負帯電特性を有するようになり、逆転写トナー、カブリトナー、トナーの中抜けあるいはトナーのチリ等が効果的に抑制可能となる。その場合、逆転写トナーの発生がより効果的に抑制されることから、本発明の負帯電トナーをフルカラートナーとして使用したときに、画像濃度がより均一にかつより一層長期にわたって維持される。これにより、高品質のフルカラーの画像が長期にわたって得られる。

【0018】また、第2の外添剤にその負帯電トナーに求められる機能に応じた特性を有する外添剤を選択することで、負帯電トナーに求められる機能に簡単かつ確実に対応可能となるとともに、トナー粒子の表面に少なくとも第2の外添剤が存在するようになるので、第2の外添剤の特性が効果的に発揮されるようになる。例えば、第2の外添剤にルチルアナターゼ型酸化チタンを選択すると、このルチルアナターゼ型酸化チタンの固有の特性であるトナーの負の過帯電防止機能およびトナーの流動性の向上機能が効果的に発揮され、また、第2の外添剤にアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子を選択すると、このアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子の固有の特性であるトナーの凝集性向上機能が効果的に発揮されるようになる。

【0019】しかも、第2の外添剤が第1の外添剤を介してトナー母粒子に確実に付着することから、第2の外添剤はトナー母粒子から遊離し難くなり、耐久性が向上する。したがって、第2の外添剤はその固有の特性を長期にわたって安定して活かすことができるようになる。

【0020】特に、第1の外添剤の仕事関数がトナー母粒子の仕事関数より小さく設定され、かつ、第2の外添剤の仕事関数がトナー母粒子の仕事関数と略同一か、ま

たはトナー母粒子の仕事関数より大きく設定されることで、第2の外添剤が、トナー母粒子に付着した第1の外添剤により一層確実に付着され、第2の外添剤の特性がより確実に活かされるようになる。

【0021】更に、第1の外添剤が第2の外添剤より多く添加することで、仮に第1の外添剤の一部がトナー母粒子に埋没しても、第2の外添剤は第1の外添剤を介してトナー母粒子に確実に付着し、トナー母粒子から遊離することが少なくなる。したがって、より安定した負帯電特性を有するとともに、逆転写トナー、カブリトナー、トナーの中抜けあるいはトナーのチリ等がより効果的に抑制される。

【0022】更に、本発明の負帯電トナーの製造方法においては、最初にトナー母粒子と第1の外添剤とを混合し、次いでこれらの混合物に第2の外添剤を添加して混合することにより、疎水性の第2の外添剤はトナー母粒子に付着した疎水性の第1の外添剤に付着する形でトナー母粒子の表面に確実に付着するようになる。これにより、逆転写トナー、カブリトナー、および画像濃度の変動が効果的に抑制できる本発明の負帯電トナーが確実にかつ効率よく製造されるようになる。

【0023】更に、本発明の画像形成装置においては、本発明の負帯電トナーを用いているので、より均一な画像濃度で高品質のフルカラーの画像が長期にわたって得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】図1は、本発明にかかる負帯電トナーの実施の形態の一例を模式的に示す図である。図1(a)に示すように、この例の負帯電トナー8はトナー母粒子8aに外添剤12が外添されて構成されている。外添剤12には、平均一次粒径が小粒径および大粒径の2種類の粒径の疎水性の負帯電性シリカ( $\text{SiO}_2$ )13, 14、および疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )15がそれぞれ使用されている。その場合、疎水性の負帯電性シリカ13が本発明の第1の外添剤を構成し、疎水性のルチルアナターゼ型酸化チタン14が本発明の第2の外添剤を構成している。なお、後述するようにルチルアナターゼ型酸化チタン14は長軸径と短軸径を有する紡錘形状を有しており、本発明の負帯電トナー8ではルチルアナターゼ型酸化チタン14の長軸径が負帯電性シリカ13, 14の平均一次粒子径より大きく設定される。

【0025】具体的には、小粒径の疎水性シリカ13の平均一次粒径は20nm以下、好ましくは7~16nm(この表記法は7nm~16nmの意味である。他の単位の場合も同じである)であり、また大粒径の疎水性シリカ14の平均一次粒径は30nm以上、好ましくは40~50nmに設定されている。また、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン15はルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンとが所定の混晶比で用いられてお

り、例えば前述の特開2000-128534号公報に開示されている製造方法により製造することができる。この疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン15は紡錘形状を呈しており、その長軸径が $0.02 \sim 0.10 \mu\text{m}$ であるとともに、長軸径と短軸径との軸比が2~8に設定されている。

【0026】そして、図1(a)に示すように負帯電性シリカ13,14がトナー母粒子8aに付着し、次いで、ルチルアナターゼ型酸化チタン15がこの負帯電性シリカ13に付着する形で、トナー母粒子8aに付着している。このような負帯電性シリカ13を介したルチルアナターゼ型酸化チタン15のトナー母粒子8aへの付着形態では、ルチルアナターゼ型酸化チタン15がトナー母粒子8aに遊離し難くなり、確実に付着する。

【0027】特に、図1(b)に示すようにルチルアナターゼ型酸化チタン15が複数(図示例では、2個)の負帯電性シリカ13を介してトナー母粒子8aに付着する場合には、ルチルアナターゼ型酸化チタン15はトナー母粒子8aに対してより強固に付着するようになり、トナー母粒子8aから非常に遊離し難くなる。これに対して、図1(c)に示すようにルチルアナターゼ型酸化チタン15がトナー母粒子8aに直接付着し、このルチルアナターゼ型酸化チタン15に負帯電性シリカ13が付着する場合には、トナー母粒子8aに対するルチルアナターゼ型酸化チタン15の付着力が極めて弱く、負帯電性シリカ13およびルチルアナターゼ型酸化チタン15がトナー母粒子8aから遊離し易いものとなる。また、図1(d)に示すように第2の外添剤として、負帯電性シリカ13とほぼ同じ大きさの外添剤15'を用いた場合にも、これらは、帯電状態が中和して互いの付着力が極めて弱くなり、トナー母粒子8aから遊離し易くなる。

【0028】この例の負帯電トナー8では、トナー母粒子8aの仕事関数(例示は後述)より小さい仕事関数(例示は後述)を有する疎水性の負帯電性シリカ13によりトナー母粒子8aは負の帯電性が付与されているとともに、トナー母粒子8aの仕事関数より大きいあるいはトナー母粒子8aの仕事関数と略同一(仕事関数差が $0.25 \text{ eV}$ 以内)である仕事関数(例示は後述)を有する疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン15を混合使用することで、トナー母粒子8aの過帯電が防止されている。

【0029】すなわち、トナー母粒子8a、負帯電性シリカ13,14および疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン15の各仕事関数の間には、  
負帯電性シリカ < トナー母粒子 ≤ ルチルアナターゼ型酸化チタン  
または、  
負帯電性シリカ < トナー母粒子 ≒ ルチルアナターゼ型酸化チタン

に設定されている。

【0030】仕事関数( $\Phi$ )は、表面分析装置(理研計器(株)製AC-2)により、照射光量 $500 \text{ nW}$ で測定されるものであり、その物質から電子を取り出すために必要なエネルギーであり、仕事関数が小さいほど電子を出しやすく、大きい程電子を出しにくい。そのため、仕事関数の小さい物質と大きい物質を接触させると、仕事関数の小さい物質は正に、仕事関数の大きい物質は負に帯電するものであるが、仕事関数自体としてはその物質から電子を取り出すためのエネルギー( $\text{eV}$ )として数値化されるものである。

【0031】具体的には、トナー母粒子の仕事関数は、 $5.3 \sim 5.75 \text{ eV}$ 、好ましくは $5.4 \sim 5.7 \text{ eV}$ である。また、第1の外添剤である負帯電性シリカ13の仕事関数は、 $5.0 \sim 5.3 \text{ eV}$ 、好ましくは $5.1 \sim 5.25 \text{ eV}$ であり、更に、第2の外添剤であるルチルアナターゼ型酸化チタンの仕事関数は、 $5.55 \sim 5.75 \text{ eV}$ 、好ましくは $5.6 \sim 5.7 \text{ eV}$ である。そして、負帯電トナー8自体の仕事関数は、 $5.35 \sim 5.8 \text{ eV}$ 、好ましくは $5.4 \sim 5.75 \text{ eV}$ である。

【0032】更に、第1の外添剤である負帯電性シリカ13の添加量(重量)が第2の外添剤であるルチルアナターゼ型酸化チタン15の添加量(重量)より多く設定されている。

【0033】具体的には、小粒径の負帯電性シリカ13のトナー母粒子8aに対する添加量は、 $0.1 \sim 3$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 2$ 重量%であり。大粒径の負帯電性シリカ14のトナー母粒子8aに対する添加量は、 $0.1 \sim 2$ 重量%、好ましくは $0.2 \sim 1.5$ 重量%である。また、ルチルアナターゼ型酸化チタン15のトナー母粒子8aに対する添加量は $0.05 \sim 2$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 重量%である。更に、トナー母粒子8aに対する全外添剤12粒子の添加量は、 $0.5 \sim 5$ 重量%、好ましくは $1 \sim 4$ 重量%の割合とするとよい。

【0034】第1の外添剤としては、前述の負帯電性シリカ13の他に、導電性微粒子として、導電性二酸化ケイ素、導電性酸化チタン、導電性酸化アルミニウム、導電性酸化亜鉛、酸化錫のいずれかを用いることができる。また、第2の外添剤としては、前述のルチルアナターゼ型酸化チタン15の他に、正帯電性シリカ、酸化アルミニウム、ルチルアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素複合酸化物粒子、チタン酸ストロンチウム( $\text{TiO}_3\text{Sr}$ )のいずれかを用いることができる。

【0035】このように構成されたこの例の負帯電トナー8に用いられるトナー母粒子は粉砕法および重合法のいずれの方法でも作製することができ、以下、その作製について説明する。また、詳細は後述するが、粉砕と重合法の変形でトナー構成材料を有機溶媒中に均一に溶解

分散した液を水中にエマルジョンの形で存在せしめ、次いで有機溶媒を除去し、水洗・乾燥することでも作製することができる。

【0036】まず、粉碎法によるトナー母粒子を用いた負帯電トナー（以下、粉碎法トナーという）8の作製について説明する。粉碎法トナー8は、樹脂バインダーに顔料、離型剤、荷電制御剤をヘンシェルミキサーで均一混合した後、2軸押し出し機で熔融・混練され、冷却後、粗粉碎・微粉碎工程を経て、分級処理されて得られたトナー母粒子8aに、さらに、外添剤である流動性改良剤が外添されてトナーとされる。

【0037】バインダー樹脂としては、公知のトナー用樹脂が使用可能であり、例えば、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、シリコーン変成エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂等が単独又は混合して使用できる。特に本発明においては、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましい。本発明にあってはバインダー樹脂としてはガラス転移温度が50～75℃、フロー軟化温度が70～150℃の範囲が好ましい。

【0038】着色剤としては、公知のトナー用着色剤が使用可能である。例えば、カーボンブラック、ランプブラック、マグネタイト、チタンブラック、クロムイエロー、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、マラカイトグリーンレーキ、キノリンイエロー、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・

イエロー17、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー5:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の染料および顔料を単独あるいは混合して使用できる。

【0039】離型剤としては、公知のトナー用離型剤が使用可能である。例えば、パラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等が挙げられる。中でもポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、エステルワックス等を使用することが好ましい。

【0040】荷電調整剤としては、公知のトナー用荷電調整剤が使用可能である。例えば、オイルブラック、オイルブラックBY、ボントロンS-22（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシルカルボン酸系金属錯体、芳香族ジカルボン酸系金属錯体、多糖類等が挙げられる。中でもカラートナー用には無色ないしは白色のものが好ましい。

【0041】外添剤である流動性改良剤として、少なくとも、前述のように第1の外添剤である小粒子径の疎水性の負帯電性シリカ13および前述の疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン15がそれぞれ用いられる。なお、これらの第1および第2の外添剤に、更に他の公知の無機および有機のトナー用流動性改良剤を1種以上混合使用することも可能である。他の公知の無機および有機のトナー用流動性改良剤としては、例えば、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、チタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウム等のチタン酸金属塩、ケイ素金属塩の各微粒子を使用することができる。これらの微粒子はシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましい。その他の樹脂微粒子の例としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0042】粉碎法トナー8における成分比（重量比）を表1に示す。

【0043】



【表1】

バインダー樹脂	100重量部に対して
着色剤	0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部
離型剤	1～10重量部、好ましくは2.5～8重量部
荷電制御剤	0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部
流動改良剤	0.1～5重量部、好ましくは0.5～4重量部

【0044】表1に示すとおり、バインダー樹脂100重量部に対して、着色剤は0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部であり、また、離型剤は1～10重量部、好ましくは2.5～8重量部であり、更に、荷電制御剤は0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部であり、更に、流動性改良剤は0.1～5重量部、好ましくは0.5～4重量部である。

【0045】この例の粉砕法トナー8にあっては、転写効率の向上を目的として、球形化処理により円形度をアップさせることがよい。粉砕法トナー8の円形度をアップさせるためには、(A) 粉砕工程で、比較的丸い球状で粉砕可能な装置、例えば機械式粉砕機として知られるターボミル(川崎重工(株)製)を使用すれば円形度は0.93まで可能である。または、(B) 粉砕したトナーを市販の熱風球形化装置サーフェージングシステムSF S-3型(日本ニューマチック工業(株)製)を使用すれば円形度は1.00まで可能である。

【0046】この例の粉砕法トナー8の望ましい円形度(球状化係数)は0.91以上であり、これにより良好な転写効率を得られる。そして、円形度は0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用することでクリーニングすることができる。

【0047】また、このようにして得られる粉砕法トナー8としては、個数基準の50%径である平均粒子径( $D_{50}$ )が $9\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4.5\sim 8\mu\text{m}$ に設定される。これにより、粉砕法トナー8の粒子径が比較的小粒子径となり、この小粒子径トナーに外添剤として疎水性の負帯電性シリカと疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物とを併用することで、疎水性の負帯電性シリカの量を、従来のシリカ微粒子を単独用いた場合の疎水性の負帯電性シリカの量よりも少なくすることができるので、定着性が向上する。なお、本発明におけるトナー粒子等における平均粒子径と円形度は、シスメックス株式会社製のFPIA2100で測定する値である。

【0048】更に、この粉砕法トナー8にあっては、外添剤の総量(重量)がトナー母粒子の重量に対して0.5重量%以上4.0重量%以下に設定されるが、好ましくは、1.0重量%から3.5重量%の範囲に設定するのがよい。これにより、粉砕法トナー8をフルカラートナーとして使用したときに逆転写トナーの発生を抑える効果を発現することができる。なお、外添剤を総量で4.

0重量%以上添加すると、トナー表面より飛散したり、定着性を悪化させる要因となる。

【0049】次に、重合法によるトナー母粒子を用いたトナー(以下、重合法トナーという)8の作製について説明する。重合法トナー8としては、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等がある。懸濁重合法においては、重合性単量体(モノマー)、着色顔料、離型剤とを、必要により更に、染料、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤(水溶性高分子、難水溶性無機物質)を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させて所望の粒子サイズを有する着色重合トナー粒子を形成することができる。

【0050】また、乳化重合法においては、単量体と離型剤を必要により更に重合開始剤、乳化剤(界面活性剤)などを水中に分散させて重合を行い、次いで凝集過程で着色剤、荷電制御剤と凝集剤(電解質)等を添加することによって所望の粒子サイズを有する着色トナー粒子を形成することができる。重合法トナー作製に用いられる材料において、着色剤、離型剤、荷電制御剤、流動性改良剤に関しては、上記の粉砕トナーと同様の材料が使用できる。

【0051】重合性単量体(モノマー)としては、公知のビニル系モノマーが使用可能であり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、無水マレ



イン酸、無水フタル酸、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルナフタレン等が挙げられる。なお、フッ素含有モノマーとしては例えば2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレンなどはフッ素原子が負荷電制御に有効であるので使用が可能である。

【0052】乳化剤（界面活性剤）としては公知のものが使用可能である。例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブ

ロマイド、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル等がある。

【0053】重合開始剤としては、公知のものが使用可能である。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル等がある。

【0054】凝集剤（電解質）としては、公知のものが使用可能である。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸鉄等が挙げられる。

【0055】乳化重合法トナー8における成分比（重量）を表2に示す。

【0056】

【表2】

重合性モノマー	100重量部に対して
重合開始剤	0.03～2重量部、好ましくは0.1～1重量部
界面活性剤	0.01～0.1重量部
離型剤	1～40重量部、好ましくは2～35重量部
荷電制御剤	0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部
着色剤	1～20重量部、好ましくは3～10重量部
凝集剤（電解質）	0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部

【0057】表2に示すとおり、重合性モノマー100重量部に対して、重合開始剤は0.03～2、好ましくは0.1～1重量部であり、また、界面活性剤0.01～0.1重量部であり、更に、離型剤は1～40重量部、好ましくは2～35重量部であり、更に、荷電制御剤は0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部であり、着色剤は1～20重量部、好ましくは3～10重量部であり、更に、凝集剤（電解質）は0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

【0058】この例の重合法トナー8にあっても、転写効率の向上を目的として、球形化処理により円形度をアップさせることがよい。重合法トナー8の円形度の調節法としては、(A) 乳化重合法は2次粒子の凝集過程で温度と時間を制御することで、円形度を自由に変わることができ、その範囲は0.94～1.00である。また、(B) 懸濁重合法では、真球のトナーが可能であるため、円形度は0.98～1.00の範囲となる。また、円形度を調節するためにトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加熱変形させることで、円形度を0.94～0.98まで自由に調節することが可能となる。

【0059】重合法トナー8は上記の方法以外の分散重合法でも作ることができ、例えば特開平63-304002号公報に開示されている方法でも作製できる。この場合には、形状が真球に近い形となるため、形状を制御するには、例えばトナーのT<sub>g</sub>温度以上で加圧し、所望のトナー形状にすることができる。

【0060】前述の粉砕法トナー8の場合と同様に、この例の重合法トナー8の望ましい円形度（球状化係数）は0.95以上であり、円形度が0.97まではクリーニングブレードにより、それ以上ではブラシクリーニングを併用することでクリーニングすることができる。

【0061】このようにして得られる重合法トナー8においても、個数基準の50%径である平均粒子径

(D<sub>50</sub>) が9μm以下、好ましくは4.5～8μmに設定される。これにより、重合法トナー8の粒子径が比較的小粒子径となり、この小粒子径トナーに外添剤として疎水性の負帯電性シリカと疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物とを併用することで、疎水性の負帯電性シリカの量を、従来のシリカ微粒子を単独用いた場合の疎水性の負帯電性シリカの量よりも少なくすることができるの

で、定着性が向上する。なお、この重合法トナー8の場合にも、トナー粒子等における平均粒子径と円形度は、シスメックス株式会社製のFPIA2100で測定する値である。

【0062】更に、この重合法トナー8にあっても、前述の粉砕法トナーと同様に、外添剤の総量(重量)がトナー母粒子の重量に対して0.5重量%以上4.0重量%以下に設定されるが、好ましくは、1.0重量%から3.5重量%の範囲に設定するのがよい。これにより、重合法トナー8をフルカラートナーとして使用したときに逆転写トナーの発生を抑える効果を発現することができる。なお、外添剤を総量で4.0重量%以上添加すると、トナー表面より遊離したり、定着性を悪化させる要因となる。

【0063】また、例えば特開平5-134455号公報に開示されている方法に準じてトナーを作製することができる。具体的には、粉砕法トナー構成材料である着色剤、樹脂、離型剤、必要により電荷制御剤をニーダ、ロールミルあるいは2軸押出機を用いて均一混練した後に、粗粉砕し、次いで極性の有機溶媒中に溶解分解させ、均一分散液(分散相)を調整する。次に、分散安定剤として、例えばポリビニルアルコール等の水溶性高分子、アニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤があり、その他リン酸カルシウム等の各種金属酸化物の中から適切な分散安定剤を選び、この分散安定剤を水中に含有した連続相となる水溶液と調整する。次にエマルジョン造粒法として、①分散相を、機械式例えばTKオートホモミキサー(特殊機化学工業製)を用いて、連続相中に高速攪拌を行うことで懸濁せしめる方法、②分散相を微細な孔を有する多孔質ガラスを介して前述の連続相に圧入することによりエマルジョンを形成する方法がある。いずれの方法もエマルジョンを作れるが、粒子径並びに粒度分布を制御し、かつ、環境依存性を少なくするには後者の方がよい。造粒には、エマルジョンの溶液を攪拌槽に移し、攪拌しながら温度50℃以上に保ち、含まれる有機溶媒を除去せしめ、次いで、洗浄、汙過を繰り返して乾燥することで平均粒径9 $\mu$ m以下の着色粒子を得ることができる。また、水の代わりに、樹脂成分などが溶解しない有機溶媒を用い、析出させる方法も同様な手順で可能である。

【0064】外添剤12の粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等で疎水化処理して使用することが好ましい。疎水化処理剤としては、例えば、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、(4-iso-プロピルフェニル)-トリクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、(4-tert-ブチルフェニル)-トリクロロシラン、ジベンチルジクロロシラン、

ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジノニルジクロロシラン、ジデシルジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロロシラン、ジ-3,3-ジメチルペンチルジクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリデシルクロロシラン、ジオクチルメチルクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン、(4-iso-プロピルフェニル)-ジエチルクロロシラン等が例示される。

【0065】そして、トナー母粒子8aと外添剤12とは、前述のヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、反転ミキサー、ハイスピードミキサ、サイクロミックス、アキシャルミキサー等の公知の複合機に投入されて、トナー母粒子8aに対して外添剤12粒子が付着処理され、本発明の負帯電性トナー8が得られる。その場合、まずトナー母粒子8aと第1の外添剤である疎水性の負帯電性シリカ13とを混合し、その後でこの混合物に第2の外添剤である疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物15を添加して混合するようにする。このトナーの製造方法により、図1に示すように負帯電性シリカ13,14をトナー母粒子8aに確実に付着させることができるとともに、小粒径の負帯電性シリカ13に疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物15を確実に付着させることができる。

【0066】このように構成されたこの例の負帯電トナー8においては、重合法トナーおよび粉砕法トナーあるいはそれらを組み合わせた変形方法のいずれでも、図1に示すように負帯電性シリカ13,14がトナー母粒子8aに直接付着し、この負帯電性シリカ13に疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物15が付着する。その場合、仮に、小粒径の負帯電性シリカ13がトナー母粒子8aに埋没しても、埋没した疎水性の負帯電性シリカ13に、この疎水性の負帯電性シリカ13の仕事関数より大きい仕事関数の疎水性金属酸化物15が仕事関数差による接触電位差で付着してトナー母粒子8aから遊離することが少なくなる。したがって、トナー母粒子8aの表面が疎水性の負帯電性シリカ13,14および疎水性の仕事関数の大なる金属酸化物15によりまんべんなく覆われるようになる。

【0067】したがって、比較的大粒子径の金属酸化物15の有するトナー母粒子8aに埋没し難い特質と電荷調整機能とがより効果的に活かすことができるようになり、疎水性の負帯電性シリカ13,14の有する負帯電性能および流動性という固有の特性と、疎水性の金属酸化物15の有する比較的低抵抗でかつ負の過電防止特性という固有の特性とが相乗された機能をトナー母粒子8aに付与することができる。これにより、負帯電トナー8の流動性低下を防止できるとともに負の過電を防止できることから、より良好な負帯電特性を得ることができるようになり、その結果、逆転写トナーの発生およ

びカブリを効果的に抑制することができる。したがって、負帯電トナー 8 はその負帯電がより一層長期にわたり安定し、連続印字における安定した画像品質を与えるようになる。

【0068】また、疎水性の仕事関数の小さい負帯電電性シリカ 13 の添加量（重量）を疎水性の金属酸化物 15 の添加量（重量）より多く添加することで、疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン 15 が、トナー母粒子 8 a に直接付着した負帯電性シリカ 13 により確実に付着するようになる。したがって、負帯電トナー 8 の負帯電がより一層長期にわたり安定し、非画像部のカブリがより一層抑制されるとともに転写効率が更に向上し、更に逆転写トナーの発生がより効果的に抑制されるようになる。

【0069】図 2 は、この例の負帯電トナー 8 を用いた非接触一成分現像方式の一例を模式的に示す図である。図 2 中、1 は有機感光体、2 はコロナ帯電器、3 は露光、4 はクリーニングブレード、5 は転写ローラ、6 は供給ローラ、7 は規制ブレード、8 は負帯電トナー、9 は転写材、11 は現像ローラであり、L は非接触一成分現像プロセスにおける現像ギャップである。

【0070】有機感光体 1 としては、有機感光層が単層の有機単層型でもよいし、有機感光層が多層の有機積層型でもよい。有機積層型感光体 1 は、図 3 (a) に示すように導電性支持体 1 a 上に、下引き層 1 b を介して、電荷発生層 1 c および電荷輸送層 1 d からなる感光層を順次積層したものである。

【0071】導電性支持体 1 a としては、公知の導電性支持体を使用可能であり、例えば体積抵抗  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム合金に切削等の加工を施した管状物やポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムを蒸着あるいは導電性塗料により導電性を付与した管状物、導電性ポリイミド樹脂を形成してなる管状物とから形成することができる。なお、他の形状例としては、ベルト状、板状、シート状支持体等が例示でき、また、他の材料、形状例として、ニッケル電鍍管やステンレス管などをシームレスにした金属ベルト等も好適に使用することができる。

【0072】導電性支持体 1 a 上に設けられる下引き層 1 b としては公知の下引き層を使用可能である。例えば、下引き層 1 b は接着性を向上させ、モフレを防止し、上層の電荷発生層 1 c の塗工性を改良、露光時の残留電位を低減させるなどの目的で設けられる。下引き層 1 b に使用する樹脂はその上に電荷発生層 1 c を有する感光層を塗工する関係上、感光層に使用する溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。使用可能な樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、酢酸ビニル、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、エポキ

シ樹脂等であり、単独または 2 種以上の組み合わせで使用することができる。また、これらの樹脂に二酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物を含有させてもよい。

【0073】電荷発生層 1 c における電荷発生顔料としては、公知の材料が使用可能である。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノンおよびナフトキノン系顔料、シアニンおよびアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生顔料は、単独または 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

【0074】電荷発生層 1 c におけるバインダー樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、部分アセタール化ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。バインダー樹脂と前記電荷発生物質の構成比は、重量比でバインダー樹脂 100 重量部に対して、10~100 重量部の範囲で用いられる。

【0075】電荷輸送層 1 d を構成する電荷輸送物質としては公知の材料が使用可能であり、電子輸送物質と正孔輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロロアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、パラジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

【0076】正孔輸送物質としては、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、フェナジン化合物、ベンゾフラン化合物、プタジエン化合物、ベンジジン化合物、スチリル化合物およびこれらの化合物の誘導体が挙げられる。これらの電子供与性物質は単独または 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

【0077】電荷輸送層 1 d 中には、これらの物質の劣化防止のために酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤などを含有することもできる。電荷輸送層 1 d におけるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリビニルブチ

ラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂などを用いることができるが、電荷輸送物質との相溶性、膜強度、溶解性、塗料としての安定性の点でポリカーボネートが好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質の構成比は、重量比でバインダー樹脂100重量部に対して25~300重量部の範囲で用いられる。

【0078】電荷発生層1c、電荷輸送層1dを形成するためには、塗布液を使用するとよく、溶剤はバインダー樹脂の種類によって異なるが、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル類等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族類などを用いることができる。また、電荷発生顔料の分散には、サンドミル、ボールミル、アトライター、遊星式ミル等の機械式の方法を用いて分散と混合を行うとよい。

【0079】下引き層1b、電荷発生層1cおよび電荷輸送層1dの塗工法としては、浸漬コーティング法、リングコーティング法、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スピンコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法等の方法を用いる。また、塗工後の乾燥は常温乾燥後、30~200℃の温度で30から120分間加熱乾燥することが好ましい。これらの乾燥後の膜厚は電荷発生層1cでは、0.05~10μmの範囲、好ましくは0.1~3μmである。また、電荷輸送層1dでは5~50μmの範囲、好ましくは10~40μmである。

【0080】また、有機単層型感光体1は、図3(b)に示すように上述した有機積層型感光体1において説明した導電性支持体1a上に、同様の下引き層1bを介して、電荷発生剤、電荷輸送剤、増感剤等とバインダー、溶媒等からなる単層有機感光層1eを塗布形成することにより作製される。有機負帯電単層型感光体については、例えば特開2000-19746号公報に開示されている方法に準じて作製するとよい。

【0081】単層有機感光層1eにおける電荷発生剤としてはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノン系顔料、ペリレン系顔料、キノシアトン系顔料、インジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、キナクリドン系顔料が挙げられ、好ましくはフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料である。電荷輸送剤としてはヒドラゾン系、スチルベン系、フェニルアミン系、アリールアミン系、ジ

フェニルブタジエン系、オキサゾール系等の有機正孔輸送化合物が例示され、また、増感剤としては各種の電子吸引性有機化合物であって電子輸送剤としても知られているパラジフェノキノン誘導体、ナフトキノ誘導体、クロラニル等が例示される。バインダーとしてはポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が例示される。

【0082】各成分の構成比は、バインダー40~75重量%、電荷発生剤0.5~20重量%、電荷輸送剤10~50重量%、増感剤0.5~30重量%であり、好ましくはバインダー45~65重量%、電荷発生剤1~20重量%、電荷輸送剤20~40重量%、増感剤2~25重量%である。溶剤としては、下引き層に対して、溶解性を有しない溶媒が好ましく、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が例示される。

【0083】各成分は、ホモミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ペイントコンディショナー等の攪拌装置で粉碎・分散混合され、塗布液とされる。塗布液は、下引き層上にディップコート、リングコート、スプレーコート等により乾燥後の膜厚15~40μm、好ましくは20~35μmで塗布・乾燥されて単層有機感光層1eとされる。

【0084】そして、このように構成された有機感光体1は直径24~86mmで表面速度60~300mm/sで回転する感光体ドラムであり、コロナ帯電器2等の帯電部材によりその表面が均一に負帯電された後、記録すべき情報に応じた露光3が行なわれることにより、感光体ドラムの表面に静電潜像が形成される。

【0085】現像ローラ11を有する現像器10は、一成分現像器10であり、有機感光体1上に負帯電トナー8を供給することで有機感光体1における静電潜像を反転現像し、可視像化するものである。現像器10には、負帯電トナー8が収納されており、図2に示すように反時計方向で回転する供給ローラ6によりトナーを現像ローラ11に供給する。現像ローラ11は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送されたトナー8をその表面に吸着した状態で、時計方向に回転する有機感光体1との接触部に搬送し、有機感光体1上の静電潜像を可視像化する。

【0086】現像ローラ11は、例えば直径16~24mmで、金属製のパイプにメッキやブラスト処理したローラ、あるいは中心軸周囲にNBR、SBR、EPDM、ウレタンゴム、シリコンゴム等からなる体積抵抗値 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、硬度が40~70°(アスカ-A硬度)の導電性弾性体層が形成されたもので、このパイプのシャフトや中心軸を介して、図示していない電源より現像バイアス電圧が印加される。

【0087】規制ブレード7としてはSUS、リン青銅、ゴム板、金属薄板にゴムチップの貼り合わせたもの等が使用されるが、現像ローラ11に対して図示しない

スプリング等の付勢手段により、あるいは弾性体としての反発力を利用して線圧20～60gf/cmで押圧され、現像ローラ11上のトナー層厚を5～20 $\mu$ m、好ましくは6～15 $\mu$ m、トナー粒子の積層形態としては略1～2層、好ましくは1～1.8層とされとよい。

【0088】図2に示す非接触現像方式の画像形成装置では、現像ローラ11と有機感光体1とを現像ギャップLを介して対向させるものであるが、現像ギャップLとしては100～350 $\mu$ mとするとよく、また、図示しないが直流電圧(DC)の現像バイアスとしては-200～-500Vであり、これに重畳する交流電圧(AC)としては1.5～3.5kHz、P-P電圧1000～1800Vの条件とするとよい。また、非接触現像方式にあって、反時計方向に回転する現像ローラ11の周速としては、時計方向に回転する有機感光体1に対して1.0～2.5、好ましくは1.2～2.2の周速比とするとよい。

【0089】現像ローラ11は図示のごとく反時計方向に回転し、供給ローラ6により搬送された負帯電トナー8をその表面に吸着した状態で有機感光体1との対向部に負帯電トナー8を搬送するが、有機感光体1と現像ローラ11との対向部において、交流電圧を重畳して印加することにより、負帯電トナー8は現像ローラ11表面と有機感光体1表面との間で振動することにより現像される。本発明にあっては、交流電圧の印加により現像ローラ11表面と有機感光体1表面との間でトナー8が振動する間にトナー粒子と現像ローラ11表面とが接触させることができるので、これによっても、小粒子径の正帯電トナーを負帯電させることができ、カブリトナーを減少させることができるものと考えられる。

【0090】また、紙等の転写材9や中間転写媒体(図2には不図示;後述する図3に図示)は可視像化された有機感光体1と転写ローラ5との間に送られるが、転写ローラ5による有機感光体1への押し圧荷重を、接触現像方式と同程度の20～70gf/cm、好ましくは25～50gf/cmとするとよい。

【0091】図2に示す非接触現像プロセスを、それぞれイエローY、シアンC、マゼンタM、ブラックKからなる4色のトナー(現像剤)による現像器と感光体1を組み合わせた場合、フルカラー画像を形成することのできるフルカラー画像形成装置となる。このフルカラー画像形成装置としては、図4に示す4色の各現像器と回転可能な1つの潜像担持体からなる4サイクル方式(詳細は後述)、4色の各現像器と各潜像担持体とを1列に並べ

たタンデム方式、および、1つの潜像担持体と4色の回転可能な現像器を組み合わせたロータリー方式がある。

【0092】(実施例)次に、本発明の画像形成装置に用いられる負帯電トナーの作製例、およびこの負帯電トナーを用いた、図2に示す基本構成を有する図4に示す非接触または接触一成分現像プロセスによる画像形成装置の有機感光体、転写媒体の製造例について説明する。なお、図4に示す画像形成装置は接触一成分現像プロセスを行うこともでき、後述する作像化試験では、この画像形成装置を用いて接触一成分現像プロセスによる試験も行った。ただし、以下の説明においては、基本的にこの画像形成装置は非接触一成分現像プロセスを行うものとしている。

【0093】負帯電性トナーの本発明の実施例および比較例を作製し、作像化の試験を行った。以下、これらの各実施例および各比較例、および作像化の試験で使用した図2に示す非接触一成分現像プロセス画像形成装置の有機感光体、転写媒体の製造例について説明する。

【0094】(負帯電性トナーの作製)負帯電性トナー8の実施例および比較例は、いずれも、前述の重合法トナーと粉碎法トナーの両トナーについて作製した。その場合、各例のトナーの作製に用いた流動改良剤(外添剤)は、短軸径が20nmである疎水性のルチルアナターゼ型酸化チタン(20nm)、平均一次粒子径が12nmである小粒径の、ヘキサメチルジシラン(HMD S)により表面処理された疎水性の気相法シリカ(7nmおよび12nm)、平均一次粒子径が40nmである大粒径の、同様に疎水化された気相法シリカ(40nm)、シランカップリング処理された疎水性のアナターゼ型酸化チタン(30～40nm)、およびシランカップリング処理された疎水性のルチル型酸化チタン(長軸径100nm、短軸径20nm)のいずれかの組合せであり、または疎水化処理されていない各種の導電性微粒子、酸化アルミニウムおよびチタン酸ストロンチウムである。そして、アミノシランで疎水化処理された気相法シリカ(30nm)およびジメチルシランで疎水化処理されたアルミナーシリカ複合酸化物微粒子(17nm)がある。それらの仕事関数 $\Phi$ を測定した結果を表3に示す。なお、各仕事関数 $\Phi$ は、前述の理研計器(株)製の光電子分光装置AC-2により、照射光量500nW、20℃、RH55%で測定した。

【0095】

【表3】

第1外添剤		仕事関数 $\Phi$ (eV)	規格化光電子収率
1	気相法シリカ (7nm) ヘキサメチルシラン(HMDS処理)	5.18	6.1
2	気相法シリカ (12nm) ヘキサメチルシラン(HMDS処理)	5.22	5.1
3	気相法シリカ (40nm) ヘキサメチルシラン(HMDS処理)	5.24	5.2
4	導電性アナターゼ型 酸化チタン (0.063 $\mu$ m)	4.96	18.8
5	導電性アナターゼ型 酸化チタン (0.135 $\mu$ m)	5.01	19.5
6	導電性リチウム型 酸化チタン (0.239 $\mu$ m)	5.11	22.4
7	導電性シリカ (0.068 $\mu$ m)	5.05	33.4
8	導電性 酸化アルミニウム (0.257 $\mu$ m)	5.00	16.2
9	導電性酸化錫 (0.026 $\mu$ m)	5.26	4.7
10	導電性酸化亜鉛 (0.125 $\mu$ m)	4.88	7.1
第2外添剤		仕事関数 $\Phi$ (eV)	規格化光電子収率
11	酸化アルミニウム	5.32	7.3
12	正帯電性気相法シリカ (30nm) アミノシラン(AS処理)	5.37	11.5
13	アルミナ-シリカ複合酸化物微粒子 (17nm)、シラン化(MDS処理)、 65 : 35の混晶比	5.18	4.6
		5.62	14.6
14	アナターゼ型酸化チタン	5.66	15.5
15	リチウムアナターゼ型酸化チタン	5.64	8.4
16	リチウム型酸化チタン	5.61	7.6
17	チタン酸ストロンチウム	5.62	10.4

【0096】表3からわかるように、各疎水化処理されたルチルアナターゼ型酸化チタン (20 nm) の仕事関数 $\Phi$ は5.64 eVであり、このときの規格化光電子収率は8.4であり、アナターゼ型酸化チタンの仕事関数 $\Phi$ は5.66 eV、規格化光電子収率は15.5であり、ルチル型酸化チタンの仕事関数 $\Phi$ は5.61 eV、規格化光電子収率は7.6であった。また、気相法シリカ (7 nm) の仕事関数 $\Phi$ は5.18 eV、規格化光電子収率は6.1であり、気相法シリカ (12 nm) の仕事関数 $\Phi$ は5.22 eVであり、規格化光電子収率は5.1であった。更に、気相法シリカ (40 nm) の仕事関数 $\Phi$ は5.24 eVであり、規格化光電子収率は5.2であった。更に、疎水性の正帯電シリカ (30 nm) の仕事関数 $\Phi$ は5.37 eVであり、規格化光電子収率は11.5であった。更に、疎水性のアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子 (17 nm) の第1の仕事関数 $\Phi$ は5.18 eV、第2の仕事関数 $\Phi$ は5.62 eVであり、それぞれの規格化光電子収率は4.6および14.6であった。また、疎水化処理をしていない導電性微粒子のアナターゼ型酸化チタン (0.063 $\mu$ m) の仕事関数 $\Phi$ は4.96 eV、規格化光電子収率は18.8であり、同じアナターゼ型酸化チタン (0.135 $\mu$ m) では仕事関数 $\Phi$ は

5.01 eV、規格化光電子収率は19.5であり、同じルチル型酸化チタン (0.239 $\mu$ m) では仕事関数 $\Phi$ は5.11 eV、規格化光電子収率は22.4であった。また、導電性シリカ (二酸化ケイ素、0.068 $\mu$ m) の仕事関数 $\Phi$ は5.05 eVであり、規格化光電子収率は33.4であり、導電性酸化アルミニウム (0.257 $\mu$ m) の仕事関数 $\Phi$ は5.00 eV、規格化光電子収率は16.2であり、導電性酸化亜鉛 (0.125 $\mu$ m) の仕事関数 $\Phi$ は4.88 eV、規格化光電子収率は7.1であった。そして、同じく疎水化処理をしていないチタン酸ストロンチウムの仕事関数 $\Phi$ は5.62 eVであり、規格化光電子収率は10.4であった。

【0097】(1) 粉砕法トナーの実施例と比較例の作製  
(a) 実施例1の粉砕法トナーの作製  
芳香族ジカルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエステルと該重縮合ポリエステルの多価金属化合物による一部架橋物の50 : 50 (重量比) 混合物 (三洋化成工業 (株) 製) 100重量部に、マゼンタ顔料のカーミン6Bを5重量部、離型剤として融点が152℃、Mwが4000のポリプロピレン3重量部、および荷電制御剤としてのサリチル酸金属錯体E-81 (オリエント化学工業 (株) 製) 4重量部をヘン



シェルミキサーを用いて均一混合した後、内温150℃の二軸押し出し機で混練し、冷却した。この冷却物を2mm角以下に粗粉碎し、更にこの粗粉碎品をジェットミルで微粉碎し、分級装置により分級し、平均粒径7.1μmで、円形度0.91のマゼンタトナーの母粒子を得た。このトナー母粒子の仕事関数は5.51eVであった。

【0098】得られたマゼンタトナーの母粒子に対して、重量比で、先に第1の外添剤として流動性改良剤である負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約12nmのものを1.0重量%添加し、市販のブレンダーを用いて攪拌混合した。次いで、第2の外添剤として疎水性のシリカ-アルミナ複合酸化物微粒子を0.5重量%添加し、実施例1のマゼンタトナーを作製した。この実施例1のトナーの仕事関数は、測定の結果、5.48eVであった。そして、以降の実施例と比較例に用いる外添剤の種類とその仕事関数の一覧表を表3に示している。

【0099】(b)比較例1の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例1のトナーにおいて、先に第2の外添剤を添加混合し、次いで、第1の外添剤を添加混合した。それ以外は実施例1と同様にして比較例1のトナーを作製した。この比較例1のトナーの仕事関数は5.39eVであった。

【0100】(c)実施例2の粉碎法トナーの作製  
実施例1のトナーにおいて、同じポリプロピレンの量を1重量部にし、二軸押し出し機の内温の一部を130℃に設定し、同様にして粉碎法トナーの母粒子を作製した。この母粒子トナーは平均粒径6.2μmで、円形度0.905であった。分級したトナー母粒子に対して、重量比で0.2%の疎水性シリカ(平均一次粒子径7nm、比表面積250m<sup>2</sup>)を加え、表面処理を行った後、熱風球形化装置サーフェーシングシステムを用い、熱処理温度250℃に設定し、部分的に球形化処理を行い、その後、同様にして再度分級し、平均粒径7.35μmで、円形度0.940のマゼンタトナーの母粒子を得た。また、このトナー母粒子の仕事関数は、測定の結果、5.50eVであった。

【0101】このマゼンタトナーの母粒子に対して、いずれも重量比で、先に第1の外添剤として流動性改良剤である負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約7nmのものを1.0重量%添加し、市販のブレンダーを用いて攪拌混合した。次いで、第2の外添剤としてルチルアナターゼ型で混晶比がルチル型10重量%、アナターゼ型90重量%のシランカップリング剤で疎水化処理したルチルアナターゼ型酸化チタン(疎水化度58%、比表面積150m<sup>2</sup>)を0.5重量%添加し、実施例2のマゼンタトナーを作製した。この実施例2のトナーの仕事関数は、測定の結果、5.65eVであった。

・水  
・ノニオン乳化剤

【0102】(d)比較例2の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例2のトナーにおいて、先に第2の外添剤を添加混合し、次いで、第1の外添剤を添加混合した。それ以外は実施例2と同様にして比較例2のトナーを作製した。この比較例2のトナーの仕事関数は5.57eVであった。

【0103】(e)比較例3の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例2のトナーにおいて、先に流動性改良剤である負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約7nmの代わりに約40nmのものを1.0重量%添加し、市販のブレンダーを用いて攪拌混合した。第2の外添剤には実施例2と同じものを0.5重量%添加混合した。それ以外は実施例2と同様にして比較例3のトナーを作製した。この比較例3のトナーの仕事関数は5.64eVであった。

【0104】(f)比較例4の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例2のトナーにおいて、流動性改良剤である第1と第2疎水性外添剤をそれぞれ1.0重量%と0.5重量%を同じに添加混合して、実施例2と同様にして比較例4のトナーを作製した。この比較例4のトナーの仕事関数は5.59eVであった。

(g)実施例3の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例2のトナーにおいて、流動性改良剤である第1の外添剤として、先に負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約7nmのものを0.5重量%、同平均一次粒子径約12nmのものを0.5重量%、更に同平均一次粒子径約40nmのものを0.5重量%と平均一次粒子径約0.23μmの導電性酸化アルミニウム0.4重量%添加し、市販のブレンダーを用いて攪拌混合した。次いで、第2の外添剤として、疎水性の平均一次粒子径が約17nmのアルミナ-シリカ複合酸化物微粒子を0.5重量%と金属酸化物微粒子として平均一次粒子径が約20nmのルチルアナターゼ型酸化チタンを0.3重量%添加混合して、実施例2と同様にして実施例3のマゼンタトナーを作製した。この実施例3のトナーの仕事関数は、5.60eVであった。

【0105】(h)比較例5の粉碎法トナーの作製  
前述の実施例3のトナーにおいて、先に第2の外添剤を添加混合し、次いで、第1の外添剤を添加混合した。それ以外は実施例3と同様にして比較例5のトナーを作製した。この比較例5のトナーの仕事関数は5.56eVであった。

【0106】(2) 乳化重合法トナーの実施例と比較例の作製

(a) 実施例4の乳化重合法トナーの作製  
スチレンモノマー80重量部、アクリル酸ブチル20重量部、およびアクリル酸5重量部からなるモノマー混合物を、

105重量部  
1重量部



・アニオン乳化剤

・過硫酸カリウム

からなる水溶性混合物に添加し、窒素気流中下で攪拌して70℃で8時間重合を行った。重合反応後冷却し、乳

・この樹脂エマルジョン

・ポリエチレンワックスエマルジョン (三洋化成工業 (株) 製)

・フタロシアニンブルー

を、界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部を含んだ水中へ分散し、ジエチルアミンを添加してpHを5.5に調整後攪拌しながら電解質の硫酸アルミニウムを0.3重量部を加え、ついでTKホモミキサーで高速攪拌し、分散を行った。

【0108】更に、スチレンモノマー40重量部、アクリル酸ブチル10重量部、サリチル酸亜鉛5重量部を水40重量部と共に追加し、窒素気流下で攪拌しながら同様にして90℃に加熱し、過酸化水素を加えて5時間重合し、粒子を成長させた。重合停止後、この二次粒子の会合と造膜結合強度を上げるため、pHを5以上に調整しながら95℃に昇温し、5時間保持した。その後、得られた粒子を水洗いし、45℃で真空乾燥を10時間行ってシアントナーの母粒子を得た。得られたシアントナーの母粒子は、測定の結果、平均粒径が6.8 $\mu$ m、円形度が0.98のトナーであり、その仕事関数は5.57 eVであった。

【0109】このシアントナーの母粒子に対し、いずれも重量比で、先に第1の外添剤として流動性改良剤である負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約12 nmのものを0.8重量%、負帯電性疎水性シリカの平均一次粒子径が約40 nmのものを0.5重量%添加し、市販のブレンダーを用い混合攪拌した。次いで第2の外添剤としてルチルアナターゼ型で混晶比がルチル型10重量%、アナターゼ型が90%のシランカップリング剤で疎水化処理したルチルアナターゼ型酸化チタン (疎水化度58%、比表面積150 m<sup>2</sup>/g) を0.5重量%添加し、実施例4のシアントナーを作製した。この実施例4のトナーの仕事関数は、測定の結果、5.56 eVであった。

【0110】(b) 比較例6の乳化重合法トナーの作製 前述の実施例4のトナーにおいて、先に第2の外添剤を添加混合し、次いで、第1の外添剤を添加混合した。それ以外は実施例4と同様にして比較例6のトナーを作製した。この比較例6のトナーの仕事関数は、測定の結果、5.51 eVであった。

【0111】(c) 実施例5の乳化重合法トナーの作製 前述の実施例4のトナーにおいて、顔料をフタロシアニンプールの代わりにキナクドリンに変更するとともに、二次粒子の会合と造膜結合強度を上げるための温度を90℃のままに保持したことで第2の外添剤として疎水化処理されたアナターゼ型酸化チタン (疎水化度62%、比表面積98 m<sup>2</sup>/g) を用いた点異なる以外は実施

1.5重量部

0.55重量部

白色の粒径0.25 $\mu$ mの樹脂エマルジョンを得た。

【0107】次に、

200重量部

20重量部

7重量部

例4と同様にして実施例5のマゼンタトナーを作製した。この実施例5のマゼンタトナーの円形度は0.97であり、また、このマゼンタトナーの仕事関数は、測定の結果、5.65 eVであった。

【0112】(d) 比較例7の乳化重合法トナーの作製 前述の実施例2のトナーにおいて、先に第2の外添剤を添加混合し、次いで第1の外添剤を添加混合した。それ以外は実施例5と同様にして比較例7のトナーを作製した。この比較例7のトナーの仕事関数は、測定の結果、5.59 eVであった。

【0113】そして、これらの実施例1～5および比較例1～7を用いて、図2に示す非接触一成分現像プロセスによる画像形成装置を用いて作像を行った。まず、画像形成装置の各構成部材の製造例を説明する。

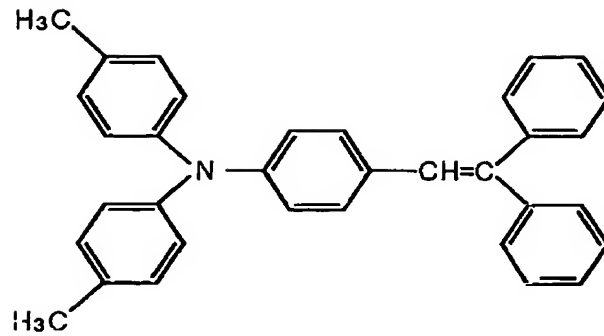
【0114】(有機感光体1の製造例) 直径30 mmのアルミ引き抜き管を表面研磨した導電性支持体周面に、下引き層として、アルコール可溶性ナイロン (東レ (株) 製「CM8000」) 6重量部とアミノシラン処理された酸化チタン微粒子4重量部とをメタノール100重量部に溶解、分散させてなる塗工液をリングコーティング法で塗工し、温度100℃で40分乾燥させ、膜厚1.5～2 $\mu$ mの下引き層を形成した。

【0115】次いで、電荷発生顔料としてのオキシチタニルフタロシアニン顔料1重量部と、ブチラール樹脂 {BX-1、積水化学 (株) 製} 1重量部と、ジクロロエタン100重量部とを、 $\phi$ 1 mmのガラスビーズを用いたサンドミルで8時間分散させて顔料分散液を得、得られた顔料分散液をこの下引き層上に、リングコーティング法で塗工し、80℃で20分間乾燥させ、膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

【0116】この電荷発生層上に、下記構造式(1)のスチリル化合物の電荷輸送物質40重量部とポリカーボネート樹脂 (パンライトTS、帝人化成 (株) 製) 60重量部をトルエン400重量部に溶解させ、乾燥膜厚が22 $\mu$ mになるように浸漬コーティング法で塗工、乾燥させて電荷輸送層を形成し、2層からなる感光層を有する有機感光体1を作製した。得られた有機感光体1の一部を切り欠き、試料片としては仕事関数を市販の表面分析装置 (AC-2型、理研計器 (株) 製) を用い、照射光量500 nWで測定したところ、5.47 eVを示した。

【0117】

【化1】

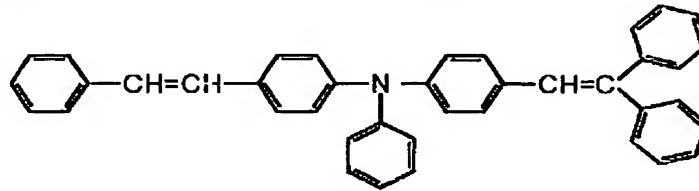


構造式 ( 1 )

【0118】(有機感光体2の製造例)有機感光体1において、導電性支持体1aにシームレスの厚さ40 $\mu$ mで直径85.5mmのニッケル電鍍管を用い、また、電荷発生顔料としてチタニルフタロシアニンを用い、更に、電荷輸送物質に下記構造式(2)のジスチリル化合物を用い、それ以外は前述の製造例と同様にして有機積層感光体2を作製した。この有機感光体の仕事関数を同様に測定すると、5.50eVであった。

【0119】

【化2】



構造式 ( 2 )

【0120】(現像ローラ11の作製)直径18mmのアルミパイプ表面に、ニッケルめっき(厚さ23 $\mu$ m)を施し、表面粗さ(Ra)4 $\mu$ mの表面を得た。この現像ローラ11表面の一部を切り欠き、同様にして仕事関

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- ・導電性カーボンブラック
- ・メチルアルコール

からなる均一分散液を、厚さが20 $\mu$ mになるようにロールコーティング法にて塗工乾燥し、中間導電性層を形

- ・ノニオン系水系ウレタン樹脂(固形分62重量%) 55重量部
- ・ポリテトラフルオロエチレンエマルジョン樹脂(固形分60重量%) 11.6重量部
- ・導電性酸化スズ 25重量部
- ・ポリテトラフルオロエチレン微粒子(max粒子径0.3 $\mu$ m以下) 34重量部
- ・ポリエチレンエマルジョン(固形分35重量%) 5重量部
- ・イオン交換水 20重量部

の組成を混合分散してなる塗工液を厚さ10 $\mu$ mとなるようにロールコーティング法にて同様に塗工乾燥し、転写層を形成した。

【0123】この塗工シートを長さ540mmに裁断し、塗工面を上にして端部を合わせ、超音波溶着を行う

数を測定したところ、4.58eVであった。

【0121】(転写媒体の作製)転写媒体として転写ベルトを作製した。アルミニウムを蒸着した厚さ130 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム上に、

- 30重量部
- 10重量部
- 70重量部

成した。

【0122】次いで、この中間導電性層上に

ことにより転写ベルトを作製した。この転写ベルトの体積抵抗は $2.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、仕事関数は5.37eV、規格化光電子収率6.90を示した。

【0124】(トナー規制ブレード7の作製)トナー規

制ブレード7としては80 $\mu$ m厚のSUS板に厚さ1.5mmの導電性ウレタンゴムチップを導電性接着剤で貼り付けて作製し、このときのウレタン部の仕事関数は5eVとした。

【0125】次に、非接触一成分現像プロセスによる画像形成装置を用いて行った作像化の試験について説明する。作像化のプロセスを行った時の作像条件は、有機感光体1の周速を180mm/sとし、有機感光体1と現像ローラ10との周速比2とした。また、規制ブレード7を、現像ローラ10上のトナー層厚が略1層となるように線圧40gf/cmで現像ローラ10に押圧した。

【0126】有機感光体1の暗電位を-600Vにかつ明電位を-100Vにそれぞれ設定し、また、図示しない電源により、DCの現像バイアスを-200Vに、重畳するACの現像バイアスを周波数2.5kHzでP-P電圧1500Vの条件に設定し、現像ローラ10と供給ローラ6とを同電位に設定した。

【0127】また、図2に示す転写材9に相当する転写媒体として、前述の転写ベルトからなる中間転写ベルトを使用した。そして、図2に示す転写ローラ5に相当する背面側の一次転写ローラに+300Vを印加し、一次転写ローラによる中間転写ベルトの有機感光体1への押し圧荷重を33gf/cmに設定した。

【0128】そして、有機感光体1上の静電潜像を現像ローラ10によって搬送された一成分非磁性トナー8を非接触現像（ジャンピング現像）により現像し、現像された有機感光体1上のトナー像を中間転写ベルトに転写

する。中間転写ベルトに転写されたトナー像を、図2に示されていない二次転写部で転写電圧+800Vで普通紙に転写し、図示しない熱ローラで定着した。

【0129】こうして作像された普通紙において、ベタ部の画像部の10箇所各濃度をマクベス反射濃度計で測定し、平均値を求めた。また、カブリおよび逆転写トナーのOD値はテープ転写法で求めた。テープ転写法とは住友3M（株）製のメンディングテープを感光体上に存在するトナーに貼り付けてカブリトナーや逆転写トナーをテープ上に転写し、次いでこのメンディングテープおよび貼り付け前のメンディングテープをそれぞれ白紙上に貼り、これらの反射濃度を測定し、その測定値よりテープの反射濃度を差し引いた値をカブリおよび逆転写トナーの各反射濃度としている。また、転写効率は転写前後の感光体上に存在するトナーに前述のテープを貼り付け、剥がしたテープの重量を測定することで、その重量差より計算し求めた。逆転写トナーは1色目のベタ画像を作製し、次いで2色目の白ベタ画像を作像させたときに、白ベタ画像に相当する非画像部となる感光体上に逆転写された1色目のトナーを逆転写トナーとして、テープ転写法で求めた値である。それらの結果を表4に示す。また、現像ローラ11上のトナーの平均帯電量 $q/m$  ( $\mu$ c/g)、正帯電トナー量（個数%）、Si添加剤遊離率（%）、Al添加剤遊離率（%）、Ti添加剤遊離率（%）を表5に示す。

【0130】

【表4】

トナー	ベタOD値	カブリOD値	逆転写OD値	転写効率(%)
実施例1	1.558	0.018	0.011	96.5
比較例1	1.505	0.023	0.012	95.3
実施例2	1.601	0.017	0.014	99.0
比較例2	0.664	0.018	0.018	97.7
比較例3	0.940	0.028	0.021	91.8
比較例4	1.448	0.024	0.021	97.8
実施例3	1.519	0.026	0.006	93.9
比較例5	1.597	0.041	0.018	89.5
実施例4	1.686	0.011	0.007	98.2
比較例6	1.478	0.017	0.019	97.6
実施例5	1.590	0.012	0.009	98.2
比較例7	1.521	0.018	0.019	97.0

【0131】

【表5】

トナー	平均帯電量 $q/m(\mu\text{C/g})$	正帯電トナー量 (負数%)	SI 添加剤遊離率 (%)	AI 添加剤遊離率 (%)	TI 添加剤遊離率 (%)
実施例 1	-16.33	2.6	2.34	0.08	—
比較例 1	-18.76	4.4	3.48	0.27	—
実施例 2	-13.75	2.7	2.11	—	1.66
比較例 2	-17.69	3.8	2.79	—	1.74
比較例 3	-15.41	10.3	3.07	—	2.49
比較例 4	-16.80	4.7	0.46	—	2.02
実施例 3	-14.32	2.0	0.23	—	0.52
比較例 5	-17.12	2.5	0.87	—	0.84
実施例 4	-15.85	4.2	0.63	0.08	0.93
比較例 6	-18.78	2.7	0.97	0.12	1.63
実施例 5	-16.23	4.4	0.37	—	2.01
比較例 7	-18.90	5.1	0.99	—	3.32

【0132】また、表5にはトナー母粒子に外添剤を添加混合したとき、母粒子表面に対する外添剤の固着状態を分析できる市販のPT-1000パーティクルアナライザ（横河電機（株）製）にて測定したトナー母粒子からの個数による添加剤遊離率（%）を示した。この遊離率の数値が高いと、トナー母粒子表面から外添剤の遊離が生じやすいことを意味している。

【0133】表4からわかるように、実施例1～5のトナーはいずれも比較例のトナーに比し、ベタ画像濃度が高く、かつカブリと逆転写が少なく、また、転写効率も高いことが示された。そして、表5からわかるように、実施例1～5のトナーはいずれも比較例のトナーに比し、平均帯電量が過帯電することもなく、正帯電トナー量も少なく抑えられており、かつ、外添剤の遊離率も低くなることが示された。また、負帯電性の疎水性のシリカは小粒子径と大粒子径の双方が存在する方が効果的であることがわかった。

【0134】（本発明の負帯電性トナー8の他の実施例の作製、作像化の試験に用いた画像形成装置、作像化の試験およびその試験結果）更に、本発明の負帯電性トナー8の他の実施例のトナーを作製し、作像化の試験を行った。以下、これらのトナー作製、作像化の試験に用いた画像形成装置、作像化の試験およびその試験結果について説明する。

【0135】(a) 実施例6の重合法トナーの作製  
実施例6の重合法トナーとして、前述の実施例4の重合法トナーの製造例に従い、顔料をピグメントイエローに変更したイエロートナーを作製した。この実施例6のイエロートナーの仕事関数は、5.56 eVであった。

【0136】(b) 実施例7の重合法トナーの作製  
実施例7の重合法トナーとして、前述の実施例4の重合法トナーの製造例に従い、顔料をカーボンブラックに変更したブラクトナーを作製した。この実施例7のブラ

クトナーの仕事関数は、5.54 eVであった。

【0137】(c) 作像化の試験に用いた画像形成装置  
作像化の試験に用いた画像形成装置は、図2に示す非接触現像プロセスが可能なフルカラープリンタを使用し、非接触現像プロセスによりフルカラーの作像を行った。図4に示すように、このフルカラープリンタは1つの負帯電用電子写真感光体（潜像担持体）140による4サイクル方式のフルカラープリンタである。

【0138】図4において、100は像担持体ユニットが組み込まれた像担持体カートリッジである。この例では、感光体カートリッジとして構成されており、感光体と現像部ユニットが個別に装着できるようになっており、本発明の相対関係にある仕事関数を有する負帯電用電子写真感光体（以下、単に感光体ともいう）140が図示しない適宜の駆動手段によって図示矢印方向に回転駆動される。感光体140の周りにはその回転方向に沿って、帯電手段として帯電ローラ160、現像手段としての現像器10（Y、M、C、K）、中間転写装置30、およびクリーニング手段170が配置される。

【0139】帯電ローラ160は、感光体140の外周面に当接してその外周面を一律に帯電させる。一律に帯電した感光体140の外周面には露光ユニット40によって所望の画像情報に応じた選択的な露光L1がなされ、この露光L1によって感光体140上に静電潜像が形成される。この静電潜像は現像器10によって現像剤が付与されて現像される。

【0140】現像器としてイエロー用の現像器10Y、マゼンタ用の現像器10M、シアン用の現像器10C、およびブラック用の現像器10Kが設けられている。これら現像器10Y、10C、10M、10Kはそれぞれ揺動可能に構成されており、選択的に一つの現像器の現像ローラ（現像剤担持体）11のみが感光体140に圧接し得ようになっている。これらの現像器10は、感

光体における仕事関数と相対関係にある仕事関数を有する負帯電トナーを現像ローラ上に保持しているものであり、これらの現像器10はイエローY、マゼンタM、シアンC、ブラックKのうちのいずれかのトナーを感光体140の表面に付与して感光体140上の静電潜像を現像する。現像ローラ11は硬質のローラ、例えば表面を粗面化した金属ローラで構成されている。現像されたトナー像は、中間転写装置30の中間転写ベルト36上に転写される。クリーニング手段170は、上記転写後に感光体140の外周面に付着しているトナーTを掻き落とすクリーナブレードと、このクリーナブレードによって掻き落とされたトナーを受けるクリーニングトナー回収部とを備えている。

【0141】中間転写装置30は、駆動ローラ31と、4本の従動ローラ32、33、34、35と、これら各ローラの周りに張架された無端状の中間転写ベルト36とを有している。駆動ローラ31は、その端部に固定された図示しない歯車が感光体140の駆動用歯車と噛み合っていることによって感光体140と略同一の周速で回転駆動され、したがって中間転写ベルト36が感光体140と略同一の周速で図示矢印方向に循環駆動されるようになっている。

【0142】従動ローラ35は駆動ローラ31との間で中間転写ベルト36がそれ自身の張力によって感光体140に圧接される位置に配置されており、感光体140と中間転写ベルト36との圧接部において、一次転写部T1が形成されている。従動ローラ35は、中間転写ベルトの循環方向上流側において一次転写部T1の近くに配置されている。

【0143】従動ローラ31には中間転写ベルト36を介して図示しない電極ローラが配置されており、この電極ローラを介して中間転写ベルト36の導電性層に一次転写電圧が印加される。従動ローラ32は、テンションローラであり、図示しない付勢手段によって中間転写ベルト36をその張り方向に付勢している。従動ローラ33は二次転写部T2を形成するバックアップローラである。このバックアップローラ33には中間転写ベルト36を介して二次転写ローラ38が対向配置されている。二次転写ローラには二次転写電圧が印加され、図示しない剥離機構により中間転写ベルト36に対して接離可能になっている。従動ローラ34はベルトクリーナ39のためのバックアップローラである。ベルトクリーナ39は図示しない接離機構により中間転写ベルト36に対して接離可能になっている。

【0144】中間転写ベルト36は、導電層と、この導電層上に形成され、感光体140に圧接される抵抗層とを有する複層ベルトで構成されている。導電層は合成樹脂からなる絶縁性基体の上に形成されており、この導電層に前述した電極ローラを介して一次転写電圧が印加される。なお、ベルト側縁部において、抵抗層が帯状に除

去されることによって導電層が帯状に露出し、この露出部に電極ローラが接触するようになっている。

【0145】中間転写ベルト36が循環駆動される過程で、一次転写部T1において、感光体140上のトナー像が中間転写ベルト36上に転写され、中間転写ベルト36上に転写されたトナー像は、二次転写部T2において、二次転写ローラ38との間に供給される用紙等のシート(記録材)Sに転写される。シートSは、給紙装置50から給送され、ゲートローラ対Gによって所定のタイミングで二次転写部T2に供給される。51は給紙カセット、52はピックアップローラである。

【0146】二次転写部T2でトナー像が定着され、排紙経路70を通して装置本体のケース80上に形成されたシート受け部81上に排出される。なお、この画像形成装置は、排紙経路70として互いに独立した2つの排紙経路71、72を有しており、定着装置60を通ったシートはいずれかの排紙経路71又は72を通して排出される。また、この排紙経路71、72はスイッチバック経路をも構成しており、シートの両面に画像を形成する場合には排紙経路71又は72に一旦進入したシートが、返送ローラ73を通して再び二次転写部T2に向けて給紙されるようになっている。

【0147】このように構成されたフルカラープリンタの作動の概要は次の通りである。

(i) 図示しないホストコンピュータ等(パーソナルコンピュータ等)からの印字指令信号(画像形成信号)が画像形成装置の制御部90に入力されると、感光体140、現像器10の各ローラ11、および中間転写ベルト36が回転駆動される。

【0148】(ii) 感光体140の外周面が帯電ローラ160によって一様に帯電される。

(iii) 一様に帯電した感光体140の外周面に、露光ユニット40によって第1色目(例えばイエロー)の画像情報に応じた選択的な露光L1がなされ、イエロー用の静電潜像が形成される。

【0149】(iv) 感光体140には、第1色目の例えばイエロー用の現像器10Yの現像ローラのみが接触し、これによって上記静電潜像が現像され、第1色目のイエローのトナー像が感光体140上に形成される。

(v) 中間転写ベルト36には、上記トナーの帯電極性と逆極性の一次転写電圧が印加され、感光体140上に形成されたトナー像が一次転写部T1において中間転写ベルト36上に転写される。このとき、二次転写ローラ38およびベルトクリーナ39は中間転写ベルト36から離間している。

【0150】(vi) 感光体140上に残留しているトナーがクリーニング手段170によって除去された後、除去手段41から除電光L2によって感光体140が除電される。

(vii) 上記(ii)～(vi)の動作に必要な応じて繰り返され

る。すなわち、上記印字指令信号に応じて第2色目、第3色目、第4色目と繰り返され、上記印字指令信号の内容に応じたトナー像が中間転写ベルト36上において重ね合わされて形成される。

【0151】(viii) 所定のタイミングで給紙装置50からシートSが給送され、シートSの先端が二次転写部T2に達する直前あるいは達した後に（要するにシートS上の所望の位置に、中間転写ベルト36上のトナー像が転写されるタイミングで）二次転写ローラ38が中間転写ベルト36上のトナー像（基本的には4色のトナー像が重ね合わせられたフルカラー画像）がシートS上に転写される。また、ベルトクリーナ39が中間転写ベルト36に当接し、二次転写後に中間転写ベルト36上に残留しているトナーが除去される。

【0152】(ix) シートSが定着装置60を通過することによってシートS上のトナー像が定着し、その後、シートSが所定の位置に向け（両面印刷でない場合にはシート受け部81に向け、両面印刷の場合にはスイッチバック経路71または72を経て返送ローラ73に向け）搬送される。

【0153】(d) 作像化の試験およびその試験結果  
前述の実施例4のシアントナー、実施例5のマゼンタトナー、実施例6のイエロートナー、実施例7のブラックトナーの4色のトナーを用いて、前述のフルカラープリンタによりフルカラーの作像を行った。作像は、環境試験室内で10℃の低温かつRH15%の低温、23℃の常温かつRH60%の常温、35℃の高温かつRH80%の高温の各条件下で、各5000枚の20%デューティのフルカラー印字を行った。画像品質をチェックした結果、安定した画像品質の試験結果が得られた。

【0154】また、2色目、3色目、4色目の作像時にプリンタの印字動作を止めて、感光体上の前の印字したトナーが中間転写ベルトより逆転写されているかを調べたが、このトナーの逆転写はほとんど見られず、トナーの逆転写防止にも効果があることがわかった。ちなみに、第1と第2の外添剤の添加混合順序を逆にして作製した4色のトナーを用いて、同様に作像試験を行ったが、カブリおよび逆転写トナーの発生が印字枚数の増加とともに見られ、結局クリーニングトナー量の増大をもたらす結果となった。

【0155】したがって、この試験結果によると、仕事関数の小さい第1の外添剤を添加混合し、次いでそれよりも仕事関数の大きい第2の外添剤を添加混合した本発明のトナーは、平均帯電量を安定にするだけでなく、カブリトナーや逆転写トナーの発生を少なくすることがわかった。なお、本発明の成分非磁性トナーは前述の非接触現像プロセスによる画像形成装置に限定されることがなく、図5に示す接触現像プロセスによる画像形成装置にも適用することができる。また、この場合には、前述の有機感光体2と組み合わせて使用することができる。

#### 【0156】

【発明の効果】このように構成された本発明の負帯電性トナーによれば、第1の外添剤をトナー母粒子に付着し、次いで第2の外添剤をトナー母粒子に付着した第1の外添剤に付着する形でトナー母粒子の表面に付着するようにしているので、第1の外添剤の有する負帯電機能という固有の特性と第2の外添剤の有する固有の特性とを相乗した機能をトナー母粒子に付与できる。すなわち、第1の外添剤の有する負帯電機能と第2の外添剤の固有の特性による機能とを単にプラスしただけのものではなく、例えば第1の外添剤の負帯電機能による過剰な負帯電効果を適宜選択された第2の外添剤の機能により良好な帯電に調整可能となるとともに、第2の外添剤の機能による過剰な効果を第1の外添剤の機能により調整可能となる。

【0157】これにより、トナー母粒子を確実にかつ良好に負帯電できるとともに、本発明の負帯電トナーに長期にわたって求められる安定した負帯電特性を持たせることができ、逆転写トナー、カブリトナー、トナーの中抜けあるいはトナーのチリ等を効果的に抑制可能となる。その場合、逆転写トナーの発生をより効果的に抑制されることから、本発明の負帯電トナーをフルカラートナーとして使用したときに、画像濃度をより均一にかつより一層長期にわたって維持できる。これにより、高品質のフルカラーの画像を長期にわたって得ることができる。

【0158】また、第2の外添剤にその負帯電トナーに求められる機能に応じた特性を有する外添剤を選択することで、負帯電トナーに求められる機能に簡単かつ確実に対応可能となるとともに、トナー粒子の表面に少なくとも第2の外添剤を確実に存在させることができるので、第2の外添剤の特性を効果的にわたって発揮できるようになる。例えば、第2の外添剤にルチルアナターゼ型酸化チタンを選択すると、このルチルアナターゼ型酸化チタンの固有の特性であるトナーの負の過帯電防止機能およびトナーの流動性の向上機能を効果的に発揮でき、また、第2の外添剤にアルミナーシリカ複合酸化物微粒子を選択すると、このアルミナーシリカ複合酸化物微粒子の固有の特性であるトナーの凝集性向上機能を効果的に発揮できるようになる。

【0159】しかも、第2の外添剤を、第1の外添剤を介してトナー母粒子に確実に付着できることから、第2の外添剤をトナー母粒子から遊離し難くでき、トナーの耐久性を向上できる。したがって、第2の外添剤はその固有の特性を長期にわたって安定して活かすことができるようになる。

【0160】特に、第1の外添剤の仕事関数をトナー母粒子の仕事関数より小さく設定し、かつ、第2の外添剤の仕事関数をトナー母粒子の仕事関数と略同一か、またはトナー母粒子の仕事関数より大きく設定することで、

第2の外添剤を、トナー母粒子に付着した第1の外添剤を介してトナー母粒子により一層確実に付着でき、第2の外添剤の特性をより確実に活かすことができるようになる。

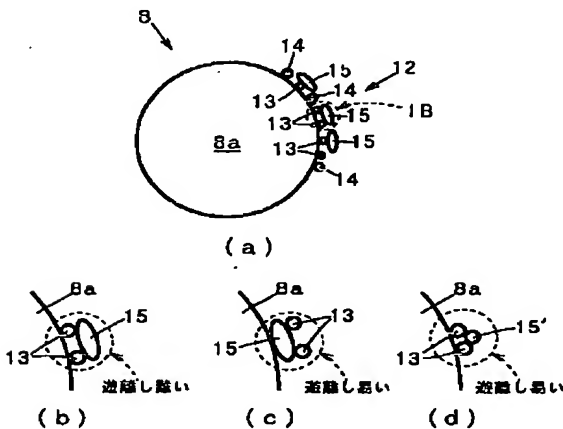
【0161】更に、第1の外添剤を第2の外添剤より多く添加できることで、仮に第1の外添剤の一部がトナー母粒子に埋没しても、第2の外添剤を、第1の外添剤を介してトナー母粒子に確実に付着でき、第2の外添剤がトナー母粒子から遊離することが抑制できる。したがって、より安定した負帯電特性を有するとともに、逆転写トナー、カブリトナー、トナーの中抜けあるいはトナーのチリ等がより効果的に抑制できる。

【0162】更に、本発明の負帯電トナーの製造方法によれば、最初にトナー母粒子と第1の外添剤とを混合し、次いでこれらの混合物に第2の外添剤を添加して混合することにより、疎水性の第2の外添剤を、トナー母粒子に付着した疎水性の第1の外添剤に付着する形でトナー母粒子の表面に確実に付着させることができるようになる。これにより、逆転写トナー、カブリトナー、および画像濃度の変動を効果的に抑制できる本発明の負帯電トナーを確実にかつ効率よく製造できるようになる。

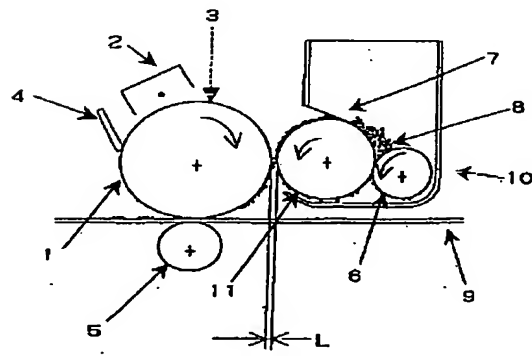
【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) は本発明にかかる一成分非磁性トナーの実施の形態の一例を模式的に示す図、(b) はトナー母粒子と外添剤との付着状態を示す、(a) におけるIB

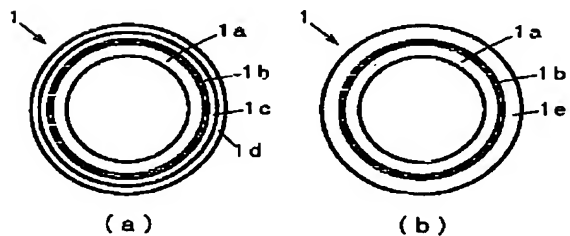
【図1】



【図2】



【図3】



部分の部分拡大図、(c) およ (d) はそれぞれ本発明との比較のためのトナー母粒子と外添剤との付着状態を示す、(b) と同様の部分拡大図である。

【図2】 本発明の一成分非磁性トナーの試験に用いた非接触現像プロセスによる画像形成装置の一例を模式的に示す図である。

【図3】 図2に示す画像形成装置の有機積層型感光体を示す図である。

【図4】 本発明の負帯電性トナーによる作像試験に用いた非接触現像プロセスによる4サイクル方式のフルカラープリンターの一例を示す図である。

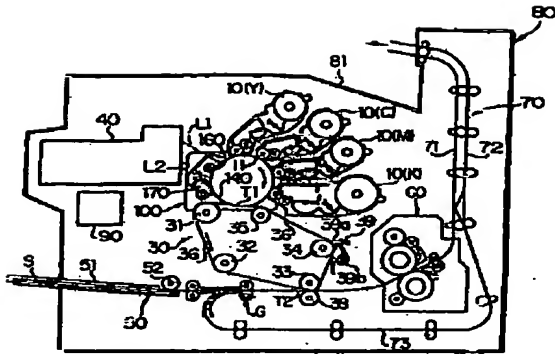
【図5】 本発明の一成分非磁性トナーの試験に用いた接触現像プロセスによる画像形成装置の一例を模式的に示す図である。

【符号の説明】

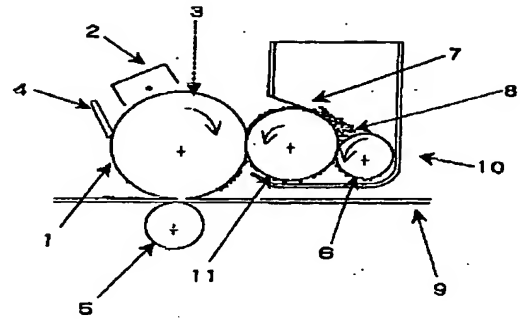
1, 140...有機感光体、2...コロナ帯電器、3...露光、4...クリーニングブレード、5...転写ローラ、6...供給ローラ、7...規制ブレード、8...一成分非磁性トナー、8a...トナー母粒、9...転写材または転写媒体、10...現像装置、11...現像ローラ、12...外添剤、13...小粒径の疎水性シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) (第1の外添剤)、14...大粒径の疎水性シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) (第1の外添剤)、15...疎水性ルチルアナターゼ型酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (第2の外添剤)、L...現像ギャップ



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G03G 9/097

識別記号

FI  
G03G 9/08

(参考)

384  
381

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**